

## BREVET D'INVENTION

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 1.151.630

Classification internationale :

**Nouveaux alcools saturés et leur procédé de fabrication.**

Société dite : IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED résidant en Grande-Bretagne.

Demandé le 15 juin 1956, à 14<sup>h</sup> 55<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 26 août 1957. — Publié le 3 février 1958.

(2 demandes de brevets déposées en Grande-Bretagne les 15 juin 1955 et 1<sup>er</sup> juin 1956,  
au nom de la demanderesse.)

La présente invention concerne de nouveaux composés chimiques, convenant à la préparation d'esters comme les phtalates, intéressants comme agents plastifiants applicables aux polymères synthétiques comme le chlorure de polyvinyle, le polystyrène et analogues.

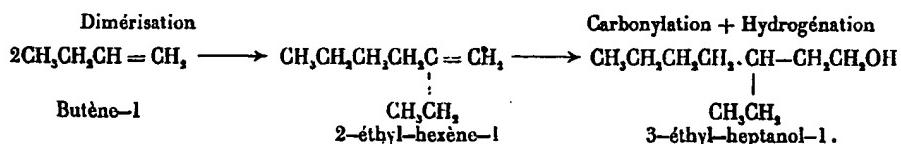
Conformément à la présente invention, la demanderesse fournit le 3-éthyl-heptanol-1 qui est un composé nouveau et un mélange nouveau contenant le 3-éthyl-hexanol-1 qui est également un composé nouveau, et le 3-méthyl-heptanol-1.

La présente invention vise également un procédé d'obtention de ces nouvelles compositions de matières, ce procédé comprenant un stade de dimérisation, tel qu'il sera défini ci-après, d'au moins une oléfine, suivi d'un stade de carbony-

lation et d'hydrogénéation du produit provenant de la dimérisation.

Les compositions de matières selon l'invention peuvent être obtenues en traitant en deux stades le butène-1 ou un mélange de propylène et de butène-1.

Le premier stade est dénommé stade de dimérisation, donnant comme produit une oléfine ou un mélange d'oléfines. Le second stade peut être conduit de la manière suivante : un procédé avantageux consiste à traiter tout d'abord le produit provenant du stade de dimérisation avec un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, puis à soumettre le produit obtenu à une hydrogénéation et à une distillation. Le procédé, appliqué à la préparation du 3-éthyl-heptanol-1 à partir du butène-1, est schématisé de la manière suivante :



L'application à un mélange de propylène et de butène-1 est représentée de la manière suivante.

(Voir formules page 2)

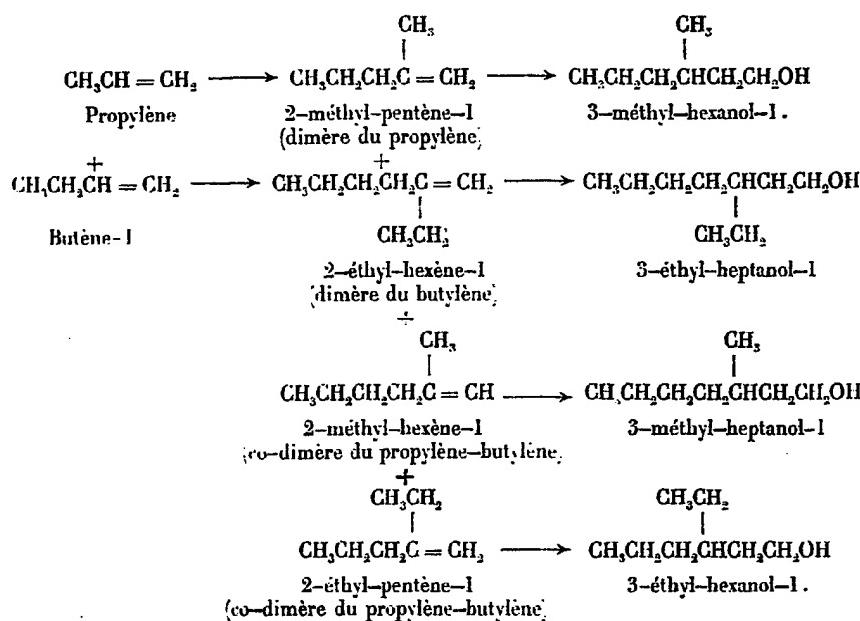
On voit qu'un mélange de propylène et de butène, lorsqu'il est traité conformément à l'invention, fournit un produit comprenant quatre oléfines. Celui-ci peut être séparé en trois constituants, à savoir : le 2-méthyl-pentène-1, le 2-éthyl-hexène-1, et un mélange contenant du 2-méthyl-hexène-1 et du 2-éthyl-pentène-1. La carbonylation et l'hydrogénéation de ces trois constituants séparés donnent respectivement le 3-méthyl-hexanol-1, le 3-éthyl-heptanol-1 et un mélange contenant du 3-méthyl-heptanol-1 et du 3-éthyl-hexanol-1.

Ces produits peuvent également être obtenus sans séparation préalable des dimères oléfiniques,

en carbonylant et hydrogénant ces derniers et en séparant par distillation les alcools formés.

Le terme de « dimérisation » est utilisé dans la présente description dans son sens le plus général, impliquant la combinaison de deux molécules identiques pour former une seule molécule. Il est également utilisé pour désigner les réactions entre deux molécules différentes, comme c'est le cas, par exemple, d'un mélange de propylène de butène-1 réagissant conformément aux équations indiquées ci-dessus. Le terme de « codimérisation » est utilisé dans la présente description pour désigner le type de réaction qui se produit entre le propylène et le butène-1 conformément aux équations ci-dessus pour donner le 2-méthyl-hexène-1 et le 2-éthyl-pentène-1.

## Dimérisation



Le stade de dimérisation du procédé selon l'invention a lieu en présence d'un ou de plusieurs composés d'aluminium-alkyle comme l'aluminium-triéthyle, et à température élevée, dans un autoclave. Le catalyseur peut être utilisé pour dimériser plusieurs charges d'oléfines si le procédé est conduit par charges séparées. La dimérisation peut également être conduite en continu.

Il est important d'éliminer l'eau de la réaction au cours de la dimérisation.

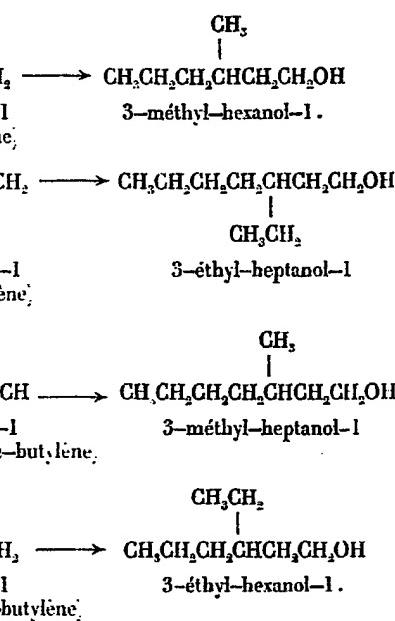
La quantité d'aluminium présente dans le catalyseur d'aluminium-alkyle, exprimée en pour cent par rapport au poids des oléfines mises en réaction, est de préférence de l'ordre de 4 à 5 %, tout en pouvant varier entre de larges limites. Il est préférable d'effectuer la réaction en présence d'un solvant inerte comme la décaline.

Si le mélange réactionnel contient du propylène et du butène-1, et que l'on désire avoir le maximum de rendement en codimères, il est préférable d'appliquer, en général, une quantité molaire supérieure de propylène par rapport au butylène.

Le mélange d'heptènes obtenu lors de la codimérisation de propylène et de butène-1 contient surtout du 2-méthyl-hexène-1.

La carbonylation et l'hydrogénéation selon l'invention impliquent deux réactions qui ont lieu l'une après l'autre. Tout d'abord, le dimère produit est carbonylé en présence d'un catalyseur au cobalt, au moyen d'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène à température et pression élevées. Ensuite, dans la seconde réaction, le produit est débarrassé de l'oxyde de carbone et est

## Carbonylation + hydrogénéation



hydrogéné à nouveau à température et pression élevées soit en présence du catalyseur au cobalt retenu de la première réaction, soit en présence d'un catalyseur d'hydrogénéation tel que l'oxyde de cuivre-zinc après élimination du cobalt utilisé dans ladite première réaction. On distille ensuite le ou les alcools produits.

Tant la carbonylation que l'hydrogénéation peuvent être effectuées de façon discontinue ou continue. Le catalyseur au cobalt peut être ajouté sous forme d'un composé organique soluble dans les corps mis en réaction ou sous forme d'un catalyseur porté par un support quelconque comme le kieselguhr.

La préparation des alcools selon l'invention est illustrée par l'exemple suivant :

*Exemple*

## A. Dimérisation.

On purge avec de l'azote un autoclave de 5 litres muni d'un dispositif permettant la distillation des produits et des corps qui n'ont pas réagi. On y introduit 1 500 cm<sup>3</sup> de décaline et d'un mélange d'aluminium-tripropyle et d'aluminium-tributyle équivalant à 65 g d'aluminium. On charge alors l'autoclave de propylène et de butène-1 et on le ferme. On veille à ce que l'autoclave ne contienne pas d'humidité. On le chauffe à 200 °C pendant trois heures, la pression engendrée tombant au fur et à mesure de l'évolution de la réaction.

Après refroidissement, on sépare par distillation la matière oléfinique et on la soumet à une distillation fractionnée, les composés d'aluminium-alkyle restant dans l'autoclave, qui est ensuite rechargeé en propylène et butylène, après quoi on

répète le cycle des opérations. En tout, on charge trois fois l'autoclave; le tableau I donne le poids

des charges, les produits et les rendements dans chaque cas.

TABLEAU I

Poids en grammes									
Charge		Réactifs inchangés			Produits			Conversion en oléfines en %	Rendement en dimères en %
C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> -1	C <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> -1	C <sub>4</sub> -2	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>		
560	647	117	117	65	191	391	164	81	62
892	563	186	84	48	382	439	123	83	65
847	860	158	131	49	204	434	155	80	56

C<sub>3</sub> : propylène.

C<sub>4</sub>-1 : butène-1.

C<sub>4</sub>-2 : butène-2.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> : 2-méthyl-pentène-1.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub> : 2-méthyl-hexène-1 + 2-éthyl-pentène-1.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub> : 2-éthyl-hexène-1.

Le tableau 2 donne les propriétés physiques des produits obtenus :

TABLEAU II

Produit	Point d'ébullition °C	Indice de réfraction à 20 °C
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> .....	63	1,3921
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> .....	92-93	1,4050
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> .....	120	1,4140

Pour la préparation du 2-éthyl-hexène-1 à partir du butène-1 seulement, on a recours au même processus opératoire.

#### B. Carbonylation et hydrogénéation.

##### 1. Codimère traité par charges séparées.

On charge dans l'autoclave, muni d'un agiteur, 423 g d'heptènes codimères provenant du stade opératoire ci-dessus et 25 g d'un catalyseur contenant 40 % en poids de cobalt sur du kieselguhr. Après avoir purgé l'air, on charge l'autoclave à 100 atmosphères au moyen d'un mélange gazeux comprenant 2 volumes d'oxyde de carbone et 3 volumes d'hydrogène et on porte la température à 160 °C. On élève ensuite la pression à 250 atmosphères par addition d'un surplus de mélange gazeux. On agite pendant huit heures, la pression étant maintenue pendant tout ce temps à 250 atmosphères par addition supplémentaire éventuelle de mélange gazeux, et la température à 160 °C.

On refroidit l'autoclave à la température ambiante et on fait tomber la pression jusqu'à la pression atmosphérique. On admet de l'hydrogène gazeux à 20 atmosphères de pression et on ra-

mène de nouveau la pression à la pression atmosphérique. On répète à trois reprises cette admission alternée à 20 atmosphères de pression d'hydrogène, suivie d'une baisse de pression jusqu'à la pression atmosphérique. On agite l'autoclave ensuite pendant trois heures à une température de 170 °C et à une pression de 100 atmosphères d'hydrogène, après quoi on le refroidit et on abaisse la pression jusqu'à la pression atmosphérique environ. Finalement, après avoir admis de l'hydrogène à 20 atmosphères et fait tomber la pression alternativement à trois reprises, on agite l'autoclave à 250 °C pendant trois heures et à une pression d'hydrogène de 250 atmosphères.

On refroidit l'autoclave et on détend la pression. Le produit, après filtration, représente 490 g d'un liquide limpide qui, après distillation fractionnée, donne 315 g d'un produit dont le point d'ébullition est compris entre 90 et 110 °C sous une pression de 20 mm de mercure.

##### 2. Dimères de butène-1 traité en continu.

Dans un tube convertisseur, on fait passer à raison de 135 cm<sup>3</sup> par heure une solution à 0,1 % en poids de naphténate de cobalt, dans le dimère de butène-1, en même temps que 150 litres par heure d'un mélange gazeux comprenant un volume d'oxyde de carbone et trois volumes d'hydrogène. Les conditions dans le tube convertisseur sont : pression 250 atmosphères, température 160 °C. On refroidit le produit et on fait tomber la pression jusqu'à la pression atmosphérique puis on fait passer le liquide, à raison de 130 cm<sup>3</sup> par heure avec 1 440 litres d'hydrogène par heure, dans un évaporateur maintenu à 150 atmosphères et à 250 °C. On fait passer la vapeur provenant de cet évaporateur à 150 atmosphères sur 125 cm<sup>3</sup> de catalyseur d'oxyde de cuivre-zinc, à 250 °C. Après refroidissement, le produit est un liquide limpide contenant 55 % en poids d'une fraction alcoolique dont le point d'ébullition est compris entre 95 et 115 °C sous 20 mm de mercure, 70 % de la fraction alcoolique ayant un point d'ébullition compris entre 110 et 112 °C sous 20 mm

de mercure. On sépare cette dernière fraction; elle donne à l'analyse les résultats suivants, comparés avec les résultats théoriques relatifs à  $C_9H_{18}OH$ .

TABLEAU III

Produit	Indice de réfraction	Point d'ébullition sous 760 mm	Carbone %	Hydrogène %	Hydroxyde %
Fraction 110-112 °C.....	1,4328	110 °C	74,9	14,1	11,8
$C_9H_{18}OH$ .....	-	-	74,9	14,0	11,8

A partir de cette fraction on prépare les dérivés suivants :

Dérivé	Point de fusion
Para-xényluréthane.....	92-93 °C
Allophanate .....	166,5-167 °C

## RÉSUMÉ

## A. A titre de produits industriels nouveaux :

1° Le 3-éthyl-heptanol-1;

2° Le 3-éthyl-hexanol-1;

3° Le mélange de 3-éthyl-hexanol-1 et de 3-méthyl-heptanol-1;

4° Le mélange ci-dessus dans lequel le 3-éthyl-hexanol-1 est présent en moindre proportion.

B. Procédé d'obtention de l'un des produits industriels nouveaux énoncés sous A, caractérisé par les points suivants pris isolément ou en combinaisons :

1° Il comprend un stade de dimérisation d'au moins une oléfine répondant à la formule R—CH

=  $CH_2$  dans laquelle R est un groupe alkyle ayant un maximum de deux atomes de carbone, en présence d'un catalyseur à base d'un aluminium-alkyle, stade suivi d'une carbonylation et d'une hydrogénéation du produit résultant de la dimérisation;

2° On dimérisé deux oléfines, présentes en quantités sensiblement équimoléculaires;

3° Le rapport molaire des deux oléfines est d'environ 2:1;

4° La dimérisation est effectuée en continu;

5° La carbonylation et l'hydrogénéation sont effectuées en continu;

6° La teneur en aluminium dans le catalyseur à l'aluminium-alkyle, exprimée en pour cent par rapport aux oléfines réagissant, est comprise entre 0,5 % et 5 % en poids;

7° La dimérisation est effectuée en présence d'un solvant inert;

8° Le solvant inert est la décaline.

Société dite :  
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

Par procuration :  
SIMONNOT, RINUY & BLUNDELL.